

# **DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI**

## **ZÖLD KATALITIKUS RENDSZEREK VIZSGÁLATA ÉS ALKALMAZÁSA**

**Mehdi Hasan**

**Témavezető:  
Prof. Horváth István Tamás  
egyetemi tanár**

**Kémia Doktori Iskola  
vezető: Prof. Inzelt György**

**SZINTETIKUS KÉMIA, ANYAGTUDOMÁNY,  
BIOMOLEKULÁRIS KÉMIA PROGRAM  
Programvezető: Prof. Horváth István Tamás**



**ELTE-TTK**

**Budapest**

**2009**

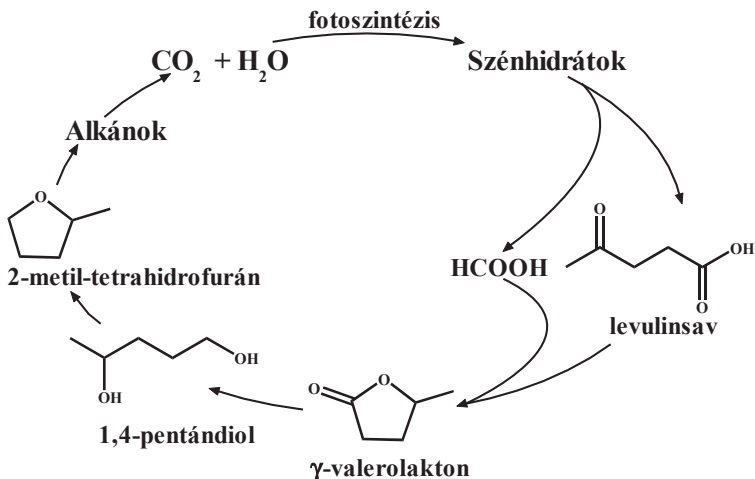
## 1. Bevezetés – A zöld kémia és a fenntartható kémia

A kémia fejlődésének köszönhetően a huszadik század során a vegyipar egyre nagyobb szerepet kapott, jelentős mértékben hozzájárulva az ipari növekedéshez és az életszínvonal javulásához. Az intenzív energiafelhasználásnak és ipari tevékenységnek meghatározó környezetkárosító hatása volt és van. A zöld kémia azt fogalmazza meg, hogy olyan termékek és ipari eljárások kifejlesztésére van szükség, amelyek egyszerre gazdaságosak és környezetkímélőek. Ma az energia- és a szerves vegyipar túlnyomó részt fosszilis eredetű nyersanyagokra épül. A földgáz- és kőolajkészletektől való gazdasági és politikai függőség, a források egyre nagyobb mértékben történő kiaknázása, illetve a készletek kimerülésének elkerülhetlensége miatt növekvő figyelem irányul a megújuló nyersanyagforrásokra és azok felhasználására. Így ma már a környezetvédelem és a gazdaságosság mellett a fenntarthatóság is nagy hangsúlyt kap. A kérdés inkább az, hogy meddig és hogyan lehet fenntartani az emberiség számára legalább a maihoz hasonló életszínvonalat úgy, hogy ne éljük fel a Föld tartalékait, ezáltal a következő generációk egy hasonlóan élhető bolygót örökölhessenek. Egy fenntartható társadalomnak többek között szüksége van fenntartható energiaiparra és vegyiparra. A fenntartható kémia (*sustainable chemistry*) tulajdonképpen ugyanazokon az irányelveken alapszik, mint a zöld kémia. A különbség az, hogy a fenntartható kémia a megújuló energia- és nyersanyagforrások felhasználására fekteti a hangsúlyt. Feltehetően az energiatermelés jelenti majd a legnagyobb kihívást, de gondolni kell a szerves vegyületek előállításához szükséges szénforrások biztosítására is. A szén-dioxid szerves molekulákká történő hatékony redukciója még nem megoldott, erre egyelőre csak a természet képes. A fotoszintézis során keletkező szénhidrátok képezik Földünk legnagyobb mennyiségben előforduló, megújuló szénforrását.

## 2. Szénhidrátok mint megújuló nyersanyagforrások

A szénhidrátokból kiinduló eljárások kidolgozása és fejlesztése kulcsfontosságú az emberiség fenntarthatósága szempontjából. Munkánk során arra kerestünk választ, hogy vajon lehetséges-e szénhidrátokból olyan egyszerű vegyületet, vegyületeket előállítani, amelyek nyersanyagai, kiindulási anyagai lehetnek a szerves vegyiparnak. Vagyis azt szerettük volna demonstrálni, hogy megújuló nyersanyagból elő lehet állítani olyan molekulákat, amelyek - ha csak néhány esetben - de képesek helyettesíteni a szénhidrogéneket.

A szacharózból redukív dehidratálással sikerült egy lépésben  $\gamma$ -valerolaktont előállítani. Ezt további hidrogénezéssel, a reakciókörülményektől függően, 1,4-pentándiollá illetve 2-metil-tetrahidrofuránná redukáltuk. Utóbbit sikerült alkánok elegyével átalakítani. Ezzel a kísérletsorozattal megmutattuk, lehetőség van arra, hogy a megújuló, a természetben újratermelődő szénhidrátokból kiindulva el jussunk viszonylag egyszerű, szerves vegyületekig, amelyek alapanyagai lehetnek a jövő szerves vegyiparának (1. ábra).



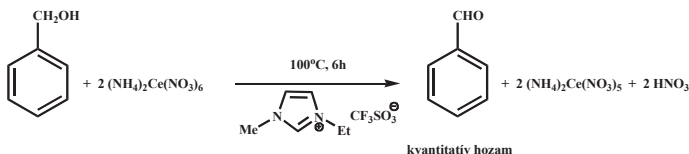
1. ábra. Szerves vegyipari alapanyagok előállítása szénhidrátokból.

Megvizsgálva a szacharózból előállított, oxigéntartalmú, szerves vegyületeket, a levulinsavat, a  $\gamma$ -valerolaktont, az 1,4-pentándiolt és a 2-metil-tetrahidrofuránt, majd összevetve azokat a metanollal, az etanollal, illetve a metil-terc-butil-éterrel arra a megállapításra jutottunk, hogy ezek közül a  $\gamma$ -valerolakton kiemelkedően jó tulajdonságokkal rendelkezik. Alacsony olvadási-, magas forrási- és lobbanáspontja lehetővé teszi, hogy nagy mennyiségben is biztonságosan szállítható legyen a Föld bármely pontjára. Levegőn nem képez peroxidokat, nem korrozív, toxicitása alacsony. Üzemanyag-adalékként felveszi a versenyt az etanollal, sőt annál némileg biztonságosabb. A  $\gamma$ -valerolaktont nemcsak potenciális energiahordozó, hanem egy lehetséges öt-szénatomos építőköve szerves vegyületeknek. Fontos eredmény az is, hogy sikerült a  $\gamma$ -valerolaktont a levulinsav hangyasavval történő transzferhidrogénezésével előállítani. Ennek azért van jelentősége, mert a szénhidrátok dehidratálásakor a levulinsavval egyidejűleg hangyasav is keletkezik, utóbbit megújuló hidrogénforrásként hasznosítottuk.

### 3. Szerves anyagok oxidációja cérium(IV)-sókkal ionos folyadékokban

A zöld kémia egyik pontja kimondja, hogy minimalizálni kell a segédanyagok, így például az oldószerek használatát, illetve törekedni kell arra, hogy ezek a segédanyagok "zöldek" legyenek. Közel 20 éve került a vegyészek figyelmének középpontjába egy olyan vegyületcsalád, amely számos érdekes kémiai és fizikai-kémiai tulajdonsága miatt ígéretes oldószertípusnak tűnt és tűnik. Bár bennük kationokon és anionokon kívül más nincs, többségük szobahőmérsékleten folyadék. Azokat a vegyületeket, amelyek csak kationból és anionból állnak, továbbá olvadáspontjuk 100°C alatt van **ionos folyadékoknak (Ionic Liquids)** nevezzük. Az ionos folyadékok egyik legfontosabb előnyös tulajdonsága azonkívül, hogy szobahőmérsékleten folyadékok az, hogy gőznyomásuk igen alacsony, így a légkört gyakorlatilag nem szennyezik. Szerkezetük változtatásával oldószer tulajdonságuk jól hangolható, számos példa ismert folyadék-folyadék kétfázisú homogén katalízisben való alkalmazásukra. Munkánk célja az volt, hogy egy olyan eljárást dolgozzunk ki, amelyben ionos folyadékban oldott cérium(IV)-sókkal lehet szerves vegyületeket oxidálni. Így emellett, hogy homogén körülmények között megy végbe a reakció, lehetőség nyílik a termék és a cériumtartalmú ionos folyadékos fázis elválasztására, majd a cérium(III)-só kémiai vagy elektrokémiai visszaoxidálására.

Az oldhatósági kísérletek és a benzil-alkoholon végzett teszt reakciók során azt tapasztaltuk, hogy az oxidáció végrehajtásához oldószerként az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflát ionos folyadék, oxidálószerként pedig a cérium(IV)-ammónium-nitrát használata a legmegfelelőbb. E rendszer segítségével a benzil-alkoholt 100°C-on, 6 óra alatt teljes mértékben sikerült benzaldehiddé átalakítani (2. ábra).



2. ábra. A benzil-alkohol cérium(IV)-ammónium-nitráttal történő oxidációja  
1-etil-3-metil-imidazólium-triflátban.

A reakciót gázkromatográfiával (GC és GC-MS) követve, kimutattuk a benzil-nitrát és a benzoészav kismértékű képződését is. A  $^{13}\text{C}$ -izotóp jelzett  $\text{Ph}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$ -val végzett reakciók NMR spektroszkópiás vizsgálata alátámasztotta a gázkromatográfiás eredményeket. Emellett a benzil-alkohol  $\text{CH}_2$ -csoportjának szén jele igen szélesnek mutatkozott, ami a benzil-alkohol

cérium-kationhoz történő koordinációjával magyarázható. Az *in situ* infravörös spektroszkópiás mérések láthatóvá tették a salétromsav keletkezését is. Saltzman-reagens segítségével kimutattuk, hogy a reakció hőmérsékletén a salétromsav bomlásával nitrogén-dioxid fejlődik. A reakció körülmények optimalizálása mellett a reakciót kiterjesztettük más, benzil-alkoholhoz hasonló szerkezetű, anyagok oxidációjára. Továbbá demonstráltuk, hogy a cérium(IV)-ammónium-nitrát és az anizol, illetve a naftalin reakciója esetén az aromás gyűrű nitrálása megy végbe. Cérium(IV)-trifláttal elvégezve az oxidációt szintén jó eredményeket értünk el, de csak abban az esetben, ha a reakcióelegy megfelelő mennyiségű vizet tartalmazott. Vízmentes közegben a cérium(IV)-triflát Lewis-savként viselkedett, aminek következtében főként dibenzil-éter és a benzil-alkohol fenil csoportján benzilezett származékai keletkeztek. Az 1-etil-3-metil-imidazólium-triflát termikus és kémiai stabilitása lehetővé tette, hogy az adott reakciót a hagyományos oldószerek forráspontjánál magasabb hőmérsékleten is végrehajtsuk, ami a benzil-alkohol oxidációjánál rövidebb reakcióidőt és nagyobb szelektivitást eredményezett.

#### 4. Publikációk és előadások

##### Tudományos folyóiratokban megjelent közlemények

”A zöld kémia tizenkét pontja”

Barta, K.; Csékei, M.; Csihony, S.; Mehdi, H.; Horváth, I. T.; Pusztai, Z.; Vlád, G.;  
*Magyar Kémikusok Lapja*, **2000**, 55, 173-181.

„Kinetic study of the metal triflate catalyzed benzylation of anisole in an ionic liquid”

Goodrich, P.; Hardacre, C.; Mehdi, H.; Nancarrow, P.; Rooney, D.W.; Thompson, J. M.;  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45 (20), 6640-6647.

”Lanthanide(III) nitrobenzenesulfonates and p-toluenesulfonate complexes of lanthanide(III), iron(III), and copper(II) as novel catalysts for the formation of calix[4]resorcinarene”

Deleersnyder, K.; Mehdi, H.; Horváth, I. T.; Binnemans, K.; Parac-Vogt, T. N.;  
*Tetrahedron*, **2007**, 63, 9063-9070.

”Imidazolium Ionic Liquids as Solvents for Cerium(IV)-Mediated Oxidation Reactions”

Mehdi, H.; Bodor, A.; Lantos, D.; Horváth, I.T.; De Vos, D.E.; Binnemans, K.;

*J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 517-524.

” $\gamma$ -Valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals.”

Horváth, I.T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T.;

*Green Chemistry.*, **2008**, 10, 238-242.

”Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid,  $\gamma$ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes.”

Mehdi, H.; Fábos, V.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L. T.; Horváth, I. T.;

*Topics in Catalysis*, **2008**, 48, 49-54.

”Bio-oxygenates and the Peroxide Number: A Safety Issue Alert”

Fábos, V.; Koczó, G.; Mehdi, H.; Boda, L.; Horváth, I. T.;

*Environ. Sci.*, **2009**, DOI: 10.1039/b900229b, www.rsc.org

### **Tudományos könyvfejezet**

”Catalytic Conversion of Carbohydrates to Oxygenates” című fejezet (55-60. oldal)

Mehdi, H.; Tuba, R.; Mika, L.T.; Bodor, A.; Horváth, I.T.;

”Renewable Resources and Renewable Energy” című könyvben, szerk.: Graziani, M.; Fornasiero, P.; kiadó: Taylor & Francis, (2006), Boca Raton

### **Előadások**

Mehdi, H.; Bodor, A.; Steens, N.; Horváth, I.T.; Binnemans, K.;

”Oxidation of Organic Compounds with Cerium Salts in Ionic Liquids”, CERC3 Young Chemists Workshop, "Lanthanide-mediated organic reactions", Belgium, Knokke, 2006. február 8-11.

Mehdi, H.; Bodor, A.; Steens, N.; Horváth, I.T.; Binnemans, K.;

”Oxidation of Organic Compounds with Cerium Salts in Ionic Liquids”, Bilateral Collaboration in Molecular Design and Synthesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, Leuven, 2006. május 10-12.

## **Poszterek**

Mehdi, H.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L.T.; Horváth, I.T.;

"Catalytic Conversion of Carbohydrates to Oxygenates", 15th International Summer School on Coordination Chemistry, Lengyelország, Szklarska Poreba, 2004. június 6-12.

Mehdi, H.; Tuba, R.; Bodor, A.; Mika, L.T.; Horváth, I.T.;

"Catalytic Conversion of Carbohydrates to Chemicals", XVI. FECHM Conference on Organometallic Chemistry, Budapest, 2005. szeptember 3-8.

Fábos, V.; Mehdi, H.; Kaposy, N; Horváth, I.T.;

"Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic acid to  $\gamma$ -Valerolactone", XVI. International Symposium on Homogeneous Catalysis, Olaszország, Firenze, 2008. július 6-11.